

⑤ Int. Cl.²
C 08 J 9/18

⑥ 日本分類
25(5) H 501.22
25(5) H 502.241
26(3) E 111
26(3) B 311
26(3) B 111

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭51-46138

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和51年(1976)12月7日

庁内整理番号 7311-37

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

⑩ 発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法

⑪ 特 願 昭47-45603

⑫ 出 願 昭47(1972)5月8日

公 開 昭49-5473

⑬ 昭49(1974)1月18日

⑭ 発 明 者 宮沢信吉

奈良市中登美丘1の4162 E
の14の303

同 北森義卿

茨城県猿島郡総和町下辺見1336

⑮ 出 願 人 積水化成工業株式会社

奈良市南京終町1の25

⑯ 特許請求の範囲

1 MI値が0.3乃至1.0、密度が0.93以下及び軟化温度が85℃以下のポリエチレン樹脂粒子に、該樹脂を架橋せしめる架橋剤と、前記樹脂に対して3.0乃至10.0重量部のスチレン系単量体と、該単量体を重合せしめる触媒とを加えて前記樹脂の架橋及び前記単量体の重合を行わせ、次いで得られた前記単量体の重合により生成したポリスチレン樹脂を含有する予め架橋されたポリエチレン樹脂粒子に、該樹脂粒子を溶解しないか又は僅かに膨潤せしめるにすぎない発泡剤を含浸せしめることを特徴とする発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法。

発明の詳細な説明

本発明は発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法に関するものであり、更に詳しくは発泡性ポリエチレン樹脂粒子を加熱して予備発泡粒子となし、該発泡粒子を閉鎖し得るが密閉し得ない型窩内に充填し、更に加熱することにより任意の成形体を得る際に、高部率に予備発泡することのできる、成形性の極めて優れた、及び剛性に富む成形体となし得る発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法に関するものである。

高部率に予備発泡することのできる発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得ようとするには、ポリエチレン樹脂粒子中に易揮発性脂肪族炭化水素から成る発泡剤、例えばn-ブタン、iso-ブタン、5 n-ペンタン、iso-ペンタン、ジクロロジフルオロメタン等を含ませることが必要である。しかしながらポリエチレン樹脂はガス透過性が大きいので、かかる発泡剤を前記粒子中に含ませた製造直後は高倍率に発泡せしめることができるが、10 製造直後の粒子は気泡の状態が極めて不安定であるので一定期間放置することを必要とし、この放置している間に、前記発泡剤が散逸し、放置期間終了時では数倍のものしか得られない欠点があった。したがって発泡性ポリスチレン樹脂粒子を製造する際に用いられる、例えば水性媒質中にポリ15 スチレン樹脂粒子を懸濁せしめ、これに少量の前記粒子を溶解せしめる溶剤と発泡剤とを加えて前記粒子中に発泡剤を含浸せしめる方法、及び押出装置内でポリスチレン樹脂粒子と発泡剤とを溶融混練した後、細状体に押し直ちに冷却すると共に切断する方法、等の種々の方法を単に採用することができないのである。仮りにかかる方法が採用し得たとしても可塑化された温度における、即ち発泡時における粘弾性幅がポリスチレン樹脂に25 比較して極めて狭いため成形条件が厳しく好適な成形体を得ることが困難である。

発泡性ポリエチレン樹脂粒子中に含まれている易揮発性脂肪族炭化水素から成る発泡剤の散逸を防止する、及び発泡時における粘弾性を調節する30 手段として、ポリエチレン樹脂を架橋する方法が提案されている。即ち発泡剤を種々の手段を講じて含有せしめた後、発泡剤が散逸しない間に放射線を照射して架橋せしめる方法、及び特公昭45-32622号公報に示されている発泡剤の含浸と架橋とを懸濁液中で同時に行う方法等が公知である。前者の方法によれば短時間で架橋することが35 できるが、設備費に莫大な費用を要し、したが

つて得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子が高価格になり経済的に好ましくない。後者の方法においては、架橋と含浸とを同時に行うものであるから、当然発泡剤の含浸が架橋温度で行われる関係上、発泡剤として常時気状を呈するn-プロパン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン等を使用する場合、圧力が異常に上昇し、この様な圧力下で架橋・含浸を行うと架橋が完全に完結する前に、前記圧力によりポリエチレン樹脂粒子が扁平状態となり好適な発泡性ポリエチレン樹脂粒子を提供することができず、及びかかる圧力の下で行うには高温高压容器を必要とする欠点があつた。

更に特公昭45-32623号公報による方法も提案されている。この方法によればポリエチレン樹脂粒子中にポリスチレン樹脂が均一に含まれたものとされているため発泡剤の散逸を防止する及びある程度剛性に改善された成形体を得ることのできる効果を有するものであるが、ポリエチレン樹脂の架橋とスチレン単量体の重合と発泡剤の含浸とを同時に行うため、発泡剤により粘度低下を来し、これがため重合時間に長時間を要し、これを防ぐにはポリエチレン樹脂粒子に対するスチレン単量体の使用量が20重量%以下に制限され、またスチレン単量体の重合が高温下で行われるため、ポリエチレン樹脂粒子中のポリスチレン樹脂は低重合度のものを多く含ら。そのため加熱して予備発泡粒子のなした際、予備発泡粒子の気泡が不均一になつたり、二次発泡力が劣るため成形性の優れたものが得られない、及び剛性に優れた成形体が得られない欠点がある。さらに常温常圧で気体状のn-プロパン、n-ブタン、ジクロロジフルオロメタン等の発泡剤を使用するとき、反応系が高圧力となり、高压オートクレーブを必要とし、経済的ではない等の欠点があつた。

叙上の種々の欠点に鑑み本発明者等は、発泡剤の散逸を防止し従来の発泡性ポリスチレン樹脂粒子と同等ないしはそれに近い発泡倍率を得ることのできる、及び極めて優れた成形性を有する、且つポリエチレン樹脂特有の性質を粗害せず剛性の優れた発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法について鋭意研究せる結果、特定のポリエチレン樹脂粒子中に、該粒子の重量に対して30乃至100重量%のポリスチレン樹脂を分散含有せし

めることにより、従来の欠点を一挙に解消することができしことを知見し本発明を完成したのである。即ち本発明は、MI値が0.3乃至1.0、密度が0.93以下及び軟化温度が85℃以下のポリエチレン樹脂粒子に、該樹脂を架橋せしめる架橋剤と、前記樹脂に対して30乃至100重量%のスチレン系単量体と、該単量体を重合せしめる触媒とを加えて前記樹脂の架橋及び前記単量体の重合を行わしめ、次いで得られた前記単量体の重合により生成したポリスチレン樹脂を含有する予め架橋されたポリエチレン樹脂粒子に、該樹脂粒子を溶解しないか又は僅かに膨潤せしめるにすぎない発泡剤を含浸せしめることを特徴とする発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法、を要旨とするものである。

本発明方法におけるポリエチレン樹脂としては、エチレンの単独重合体、エチレンを主として含む共重合体、例えばエチレンと酢酸ビニルの共重合体、エチレンと塩化ビニルの共重合体、エチレンとメチルメタアクリレートと共重合体等の球状又はベレット状等の粒子形のもものが挙げられる。特に本発明方法では上記ポリエチレン樹脂としては、MI値が0.3乃至1.0の範囲内にあり、密度0.93以下及び軟化温度が85℃以下のものに特定される。即ち密度が0.93以上及び軟化温度が85℃以上のポリエチレン樹脂粒子にはスチレン系単量体が速やかに吸収されず均一にポリスチレン樹脂を含んだポリエチレン樹脂粒子を得ることができない。又MI値が1.0以上のものはかりに均一にポリスチレン樹脂を含み且つ発泡剤を十分に含浸させたものであつても、発泡剤の保持力が弱い上加熱しても所期の発泡倍数を示すものが得られないが、MI値が0.3乃至1.0の範囲内のポリエチレン樹脂粒子を使用することにより、発泡剤の保持性ならびにその発泡力を効果的に發揮せしめることができ、又密度が0.93以下及び軟化温度が85℃以下のものを使用することによりスチレン系単量体の吸収が速やかに行われる結果重合により生成したポリスチレン樹脂が均一分散したものが得られる等の理由によるからである。

本発明方法では上記ポリエチレン樹脂粒子を架橋せしめるために架橋剤が使用される。かかる架橋剤としては、シ-ト-ブチルパーオキサイド、

5

トープチル・クミル・パーオキサイド、ジークミル・パーオキサイド、 α 、 α -ヒス(トープチルパーオキシ)・p-ジイソプロイルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(トープチルパーオキシ)・ヘキシ-3,2,5-ジメチル-2,5-シ(ベンゾイル・パーオキシ)ヘキサン、トープチル・パーオキシ・イソプロピル・カーボネート等を挙げることができる。これらの架橋剤は、少量のポリエチレン樹脂を溶解せしめる及びスチレン系単量体の重合反応に支障を来たすことのない溶剤に溶解させて、ポリエチレン樹脂粒子中に含浸せしめるか、又はスチレン系単量体に溶解させて、スチレン系単量体と共にポリエチレン樹脂粒子中に含浸せしめる。

本発明方法においてはスチレン系単量体が用いられる。用いるスチレン系単量体としては、スチレン単量体又はスチレンを主成分とするスチレン単量体と共重合可能な単量体との混合物、例えばスチレン単量体と α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メチルメタアクリレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジビニルベンゼン等の単量体との混合物が用いられる。

しかして上記スチレン系単量体の使用量は、ポリエチレン樹脂粒子の重量に対して32乃至100重量%である。

本発明方法ではスチレン系単量体をポリエチレン樹脂粒子に対して上記範囲内で使用することを1つの特徴としている。即ちポリエチレン樹脂のみで構成された発泡ポリエチレン樹脂成形体は、軟性に富みすぎて重量物の包装資材としては適さないが、燃焼せしめた場合黒煙を発生せしめない及び耐油性、耐溶剤性に優れた長所を有する。一方ポリスチレン樹脂のみで構成された発泡ポリスチレン樹脂成形体は剛性に優れているが、燃焼時に黒煙を発生し、又耐油性、耐溶剤性が悪い欠点がある。ところが、本発明方法により生成されたスチレン樹脂を含有する発泡ポリエチレン樹脂成形体は、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂のそれぞれの長所を兼ね備えたものを得ることができる。スチレン系単量体の使用が30重量%以上40下では剛性が弱く、又高倍率の成形体を得ることができない。反対に100重量%を越えるとポリエチレン樹脂の本質が失われ、又黒煙を発生したり、耐油性、耐溶剤性が損われるので好ましくな

6

い。

スチレン系単量体は本発明方法において使用されるポリエチレン樹脂粒子に加えられると速やかに、前記ポリエチレン樹脂粒子中に吸収されるが、一度に全部加えるよりも徐々に加えた方が均一分散吸収されるので好ましい。加える方法はポリビニルアルコール、メチルセルローズ等の水溶性高分子物質、磷酸カルシウム、ピロ磷酸マグネシウム等の水に難溶性無機物質等の懸濁剤を水に0.01乃至5重量%分散せしめた水性媒質中にポリエチレン樹脂粒子を分散せしめた後、スチレン系単量体が添加する方法、等が採用される。

スチレン系単量体を吸収せしめたポリエチレン樹脂粒子は、発泡剤の添加・含浸に先立ち前記スチレン系単量体の重合及びポリエチレン樹脂の架橋が行われる。

スチレン系単量体を重合せしめるのに本発明方法では触媒を使用する。この触媒としては一般に懸濁重合用触媒として使用されているものがそのまゝ使用されるが、その例を挙げると、ベンゾイル・パーオキサイド、ラウロイル・パーオキサイド、トープチル・パーベンゾエート、トープチル・パービバレート等の有機過酸化化合物、アゾビス・イソブチルニトリル、アゾビス・ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等である。これらの触媒は単独に、又は2種以上併用してもよい。本発明方法において使用するこれらの触媒は、ポリエチレン樹脂粒子中に吸収されるスチレン系単量体に、または重合反応に支障の来たすことのない溶剤に溶解せしめて用いられる。かかる溶剤としては、トルエン、ベンゼン、1,2-ジクロロプロパン等を挙げることができる。

本発明方法において、発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得るために発泡剤が使用される。発泡剤はポリエチレン樹脂及びポリエチレン樹脂中で生成したポリスチレン樹脂を溶解しないかまたは僅かに膨潤させるだけの性質を持つたもので、その沸点がポリエチレン樹脂の軟化点より低いもので、常温常圧で気体状又は液体状のものが使用される。かかる発泡剤としては、n-プロパン、n-ブタン、iso-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、イソブタン、ネオペンタン、イソペンタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロペンタン等の環式脂肪族炭化水素

類、及びメチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロシフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロメタン等のハロゲン化炭化水素類を挙げることができる。これらの発泡剤は単独に及び2種以上混合して用いることができる。

しかして、発泡剤の添加時期は、スチレン系単量体の重合およびポリエチレン樹脂の架橋終了後である。

本発明方法では、スチレン系単量体の重合およびポリエチレン樹脂の架橋後に発泡剤を添加することを特徴としている。即ち発泡剤の添加を架橋と重合との間に行うと、架橋温度は100℃以上の温度を必要とするため、このような温度条件下では発泡剤の圧力が高くなり高圧のオートクレーブを必要として経済的でない。またポリエチレン樹脂粒子が扁平状態となり、好適な発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得ることはできないが、本発明方法では、重合・架橋終了後に発泡剤を添加するため、架橋温度、更にはポリエチレン樹脂粒子の軟化点以下の、例えば40乃至50℃の温度下でも充分に含浸せしめることができる。又、重合と発泡剤の添加とを別々に行うため、重合時に発泡剤による粘度低下を来たすことがないので、重合時間に長時間を要することなく、又粉末重合体の生成もない。以上のことからスチレン系単量体の使用量を30重量%以上にすることも可能となつたのである。

したがつて、ポリエチレン樹脂のみ、又は20重量%以下のスチレン系単量体の使用量で得られたポリスチレン樹脂を含有するポリエチレン樹脂で形成された発泡ポリエチレン樹脂成形体は、剛性の少い非常に柔軟性に富むため重量物の包装或いは建築材料の使用に供することができなかつたのであるが、本発明方法によつて得られた成形体は剛性に富むため重量物の包装或いは建築材料用を使用することができるのである。

更にポリスチレン樹脂を含有しない架橋されたポリエチレン樹脂に発泡剤を含浸せしめるには高温または長時間を要するが、本発明方法の如き予め架橋されたポリエチレン樹脂粒子にはポリスチレン樹脂の含有量が多いため、低温でしかも短時間に発泡剤の含浸を行うことができる。したがつ

て、耐圧容器を必要とせず、粒子の形状が扁平状態になることもない。

本発明方法によつて得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子は、発泡剤の貯蔵安定性及び成形性の優れたポリスチレン樹脂を多量に含有すると共にポリエチレン樹脂自体も架橋されているため、発泡剤の散逸を極少にすることができ、一定期間放置後も高倍率に発泡することができるので、廉価な発泡成形体を得ることができる。

10. 更に本発明方法では、難燃剤、着色剤、帯電防止剤等を更に加えることができる。

本発明方法は上述したように種々の作用効果を奏するものであるが以下実施例により更に具体的に説明する。

15 実施例 1

内容積5.6Lのオートクレーブに純水2000g及び懸濁剤としてピロリン酸マグネシウム9g、ドテシルベンゼンスルフォ酸ソーダ0.4gを加えて水性媒質とし、次にこれにMI値が0.5、密度0.926及び軟化温度83℃のポリエチレン樹脂粒子(商品名ミラソンACE-30N、三井ポリケミカル社製)1000gを懸濁せしめ、攪拌速度を320 r. p. m. にあわせた。別に架橋剤としてシ・クミル・パーオキサイド20gと重合用触媒としてベンゾイル・パーオキサイド10g及びt-ブチル・パーベンゾエート1gとを1000gのスチレン単量体(前記ポリエチレン樹脂粒子に対して100重量%に相当)に溶解させて単量体溶液となし、該溶液を前記水性媒質中に徐々に滴下してポリエチレン樹脂粒子に吸収させながら85℃の温度に4時間維持して重合を行い、その後140℃の温度に昇温し3時間継続攪拌した後冷却する。容器内温度が60℃になつた時点で300gのn-ブタンを圧入し、4時間攪拌継続した後冷却して取出し、酸を加えて懸濁剤を分解した。

かくして得られた粒子中にはn-ブタンが9.24重量%含まれていて形状も原形を保つたものであつた。

この粒子を24時間、15℃の温度に保つた室内で充分に熟成させた後、水蒸気にて、水蒸気圧0.4 kg/m²圧力下で1分30秒加熱した結果、5.5倍に発泡した予備発泡粒子が得られた。この予備発泡粒子の中心部を切断して内部の気泡状態

9

を観察したところ、1mm中に占める気泡数は80乃至100個で、中心部も均一であつた。このことから、粒子の中心部まで発泡剤が均一に含浸されていることが確認できた。

この予備発泡粒子を常温で6時間放置した後、
30×30×7.5cmの大きさの型窩内に充填し、水蒸気には0.8kg/cm²の圧力下で1分20秒加熱した後、2分間冷却して型を開放して板状の成形体を取り出した。得られた成形体は各粒子が完全に触着した比重0.018で、剛性のある発泡ポリエチレン樹脂成形体であつた。

得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子を7日、15日、30日放置した後の発泡倍率を測定したところ、夫々45, 40, 30倍の予備発泡倍率を示し、これまでにない良好な発泡剤の保持性を示すことが認められた。

実施例 2

実施例1において、ポリエチレン樹脂粒子の使用量を1.500gに、シクミルパーオキサイド量を30gに、ベンゾイルパーオキサイド量を5g、
トープテル・パーベンゾエート量を0.5g、スチレン単量体量を500g（ポリエチレン樹脂粒子に対して約33重量%に相当）に代えて重合時間を3時間にして以外全て実施例1と同一の条件で行つた。n-ブタンの含有量は8.51重量%であつた。

得られた粒子を実施例1の方法で予備発泡させたところ、40倍に発泡した予備発泡粒子が得られた。この粒子の気泡数は1mm中で60~80個であつた。この粒子を成形した結果、比重0.02530で、触着の極めて優れた成形が得られた。7日、15日、30日経過後の発泡倍率は、35, 32, 27倍であつた。

上記で得られた成形体を燃焼したところ、黒煙の極めて少ないものであつた。

実施例 3

実施例1におけるポリエチレン樹脂粒子として、MI値が8、密度が0.919、軟化温度が83℃のポリエチレン樹脂粒子（商品名ノバテックLM-400 三菱化成製）を使用した以外全て実施例1と同条件で行つた。

得られた粒子は、n-ブタンを9.12重量%含有しており、予備発泡倍率52倍、得られた成形体は0.018の比重を有する、外観・触着共極

10

めて優れたものであつた。また予備発泡粒子の気泡数は1mm中に60~100個を占める微細均一なものであつた。

この発泡性ポリエチレン樹脂粒子を7日、15日、30日放置した後の発泡倍率は夫々47, 41, 36倍であつた。

実施例 4

実施例3におけるポリエチレン樹脂粒子の使用量を1200gに、シクミルパーオキサイド量を24gに、ベンゾイルパーオキサイド量を8g、トープテル・パーベンゾエート量を0.8gに、スチレン単量体の使用量を800g（ポリエチレン樹脂粒子に対して約67重量%に相当）に代えた以外実施例1と全く同一の条件で、重合・架橋・含浸を行つた。

得られた粒子は、n-ブタンを9.02重量%含有して、予備発泡倍率48倍に発泡する発泡性ポリエチレン樹脂粒子であつた。この予備発泡粒子の気泡数は1mm中60~80個で、この予備発泡粒子を使用して成形した場合、代襲・触着共に優れた比重0.020の発泡ポリエチレン成形体を得られた。

得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子の7日、15日、30日経過後の発泡倍率は、夫々42, 35, 31倍で、発泡剤の保持性、成形性の極めて優れたものであつた。

比較例 1

実施例3において使用したポリエチレン樹脂粒子を、MI値が22、密度0.919のポリエチレン樹脂粒子（商品名ノバテックLM-420 三菱化成製）に代えた以外、実施例3と全く同様に重合・架橋ならびに発泡剤の含浸を行つた。

得られた粒子中にはn-ブタンが9重量%含まれていて形状も原形を保っているにもかかわらず、24時間熟成後の予備発泡倍率は25倍のものしか得られなかつた。その10日後の発泡倍率も10で、このようにMI値があまりに高いものは高発泡倍率に発泡するものが得られないこと、及び発泡剤の保持力も弱いことを示している。

比較例 2

実施例4において使用したポリエチレン樹脂粒子を、MI値が0.3、密度0.935のポリエチレン樹脂粒子（商品名ユカロンEC-60A 三菱油化製）に代えた以外、実施例4と全く同様に

11

重合・架橋ならびに発泡剤の含浸を行つた。

得られた粒子中にはn-ブタンが8.5重量%含まれていて形状も原形を保っているにも拘らず、水蒸気で加熱しても全く発泡しなかつた。

比較例 3

実施例1において使用したポリエチレン樹脂粒子を、MI値が0.5、密度0.920、軟化温度が90℃のポリエチレン樹脂粒子(商品名ユカロンHE-30 三菱油化製)に代えた以外は実施例1と同一条件で重合・架橋及び発泡剤の含浸

12

を行つた。

得られた粒子中にはn-ブタンが8重量%含まれていて形状も原形を保っているにもかゝらず、

24時間熟成後の予備発泡では15倍のものしか

5 得られなかつた。

⑤引用文献

特 公 昭44-19382

特 公 昭45-32622